UEBER

EINIGE VERBINDUNGEN

DES

THALLIUMS.

INAUGURAL - DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÆT DER UNIVERSITÆT

ROSTOCK

VORGELEGT

VON

FRIEDRICH WILHELM BERTKAU

AUS CŒLN.

BERLIN.

DRUCK VON G. BERNSTEIN

1870.

Unter den Entdeckungen, welche in der Neuzeit in der unorganischen Chemie gemacht worden sind, nimmt die des Thalliums (von Crooc kes und Lamy fast gleichzeitig entdeckt) jedenfalls eine der hervorragendsten Stellen ein. Die Bemühungen, dasselbe für das praktische Leben verwendbar zu machen und ihm dadurch eine Stelle in der grossen Reihe der in industrieller Beziehung bedeutenden Körper anzuweisen, sind allerdings bisher, trotz mannichfacher Versuche gänzlich erfolglos gewesen. Ein um so grösseres Interesse bietet das Thallium dagegen hinsichtlich seines Verhaltens vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus, mit dessen Studium sich auch bereits eine grosse Zahl ausgezeichneter Gelehrter befasst hat. Es seien hier ausser den Entdeckern nur die Namen Werther, Böttcher, Schoenbein, Woehler und Schroetter genannt. Wenn sich trotzdem unsere Kenntniss über diesen Körper fast ausschliesslich auf seine gewöhnlichsten Verbindungen erstreckt, so ist der Grund hierfür wohl hauptsächlich in der Schwierigkeit zu suchen, in den Besitz des nöthigen Materials zu gelangen. In sehr kleinen Mengen ist es allerdings vielfach aufgefunden worden z. B. im Braunstein (Bischoff), dem Lithionglimmer (Schroetter) und manchen Pflanzen. So hat Böttcher seine Gegenwart in den Runkelrüben, den Trauben, dem Tabak und dem Buchenholz dargethan; ausserdem ist es ein Bestandtheil mancher Salzsoolen. Auch hat Crookes es in neuerer Zeit in Zink-, Quecksilber- und Antimonerzen nachgewiesen. Das einzige Mineral indess, in welchem es einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht, ist der nach seinem Entdecker genannte, in England ziemlich spärlich vorkommende Crookesit. Dieser enthält bis 18% Thallium und besteht ausserdem aus Kupfer, Silber und Selen. Nächst diesem findet es sich vorzüglich in gewissen Schwe-

felkiesen, von welchen einzelne (so der Schwefelkies von der Hütte Altenhunden im Siegenschen nach Angabe von Carstanjen) bis zu 3% enthalten. Zur Darstellung des Thalliums wird daher auch vorzüglich der Flugstaub und Schlamm solcher Schwefelsäure-Fabriken benutzt, welche derartige Kiese verarbeiten, unter denen die des Herrn Röhr in Oranienburg eine der ersten Stellen einnimmt. Ganz besonders ergiebig sind nach Bunsen auch die Zinkvitriollaugen, welche auf der Herzoglichen Juliushütte am Unterharze durch Röstung und Auslaugen Zinkblendereicher Rammelsberger Bleierze erhalten werden. Dieselben enthalten bei einem spec. Gewicht von 1,441 0,05% Chlorthallium.

Durch einen günstigen Umstand gelangte ich in den Besitz von ca. einem Viertelpfunde des reinen Metalles, wodurch ich in den Stand gesetzt wurde, die Beobachtungen anzustellen, deren Resultate ich in Nachstehendem mitzutheilen mir erlaube.

Wie bekannt gehört das Thallium zu den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht, oder nur höchst unvollständig niedergeschlagen werden. Schwefelammonium fällt es dagegen sofort als schwarzes Schwefelthallium. Andererseits zeigt das Thalliumoxydul, Tl_2O, in Bezug auf Basicität vollständig das Verhalten eines Alkali's, ein Umstand, der seine Stellung in der Reihe der Elemente lange Zeit zweifelhaft erscheinen liess; zumal auch eine Reihe von Doppelsalzen dargestellt wurden, in welchen es ganz entschieden die Rolle der fixen Alkalien übernahm. Es seien nur die von Werther dargestellten Alaune erwähnt, welche bei ganz gleicher Constitution und Krystallform an Stelle der schwefelsauren Alkalien schwefelsaures Thalliumoxydul enthalten. Jetzt wird es allgemein zwischen Silber und Blei gestellt, wozu ausser seinem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und seiner Fähigkeit Blei, Kupfer, Silber und Quecksilber aus ihren Lösungen niederzuschlagen, die Schwerlöslichkeit seiner Verbindungen mit den Haloiden sowie die Eigenschaft, das Wasser in gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen, berechtigt. In Betreff dieses Dualismus des Verhaltens nimmt das Thallium eine ganz isolirte Stellung gegenüber den übrigen Metallen ein. In geringerem Maasse zeigt allerdings das Silber ein ähnliches Verhalten.

Als Oxyd ist es ebenfalls eine sehr starke Basis, seine Salze reagiren, abweichend von denen der ihm nahe stehenden Metalle,

vollständig neutral; das Silberoxyd, in Wasser zwar nur sehr wenig löslich, treibt das Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit aus seinen Verbindungen aus, ja es vermag sogar unter Umständen dem Natron und Kali den Rang streitig zu machen. Das Thalliumoxydul lässt jedoch in seinen alkalischen Eigenschaften das Silberoxyd weit hinter sich zurück; es ist dabei krystallisirbar, in Wasser sehr leicht löslich und äussert seine caustischen Eigenschaften auf thierische Gewebe, indem es selbst in verdünnter Lösung und bei nur momentaner Berührung die Haut weiss anätzt, so wie es durch Höllenstein zu geschehen pflegt.

Der Grundgedanke nun, welchen ich bei meinen Arbeiten über diesen interessanten Körper verfolgte, war, die basischen Eigenschaften des Thalliumoxyduls weiter zu verfolgen, und neue Belege zu sammeln, für die Analogie desselben mit den Alkalimetallen. Zunächst bemühte ich mich zu dem Ende Versuche darüber anzustellen, ob das Thalliumoxydul nicht auf eine bequemere und weniger Zeit raubende Weise herzustellen sei, als nach der bisher allgemein befolgten Methode. Letztere besteht bekanntlich darin, eine Lösung von schwefelsaurem Thalliumoxydul durch Barythydrat genau zu zersetzen und die erhaltene Lösung des Oxyduls unter möglichstem Luftausschluss bis zur Krystallisation abzudestilliren. Es lässt sich hierbei aber selbst bei der grössten Vorsicht eine partielle Oxydation zu Thalliumoxyd nicht vermeiden; schon während des Abfiltrirens des gebildeten schwefelsauren Baryts überzieht sich die Flüssigkeit, welche ausserdem mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht, mit einer Haut von braunem Oxyd. Die erhaltenen Krystalle von Oxydulhydrat, rhombische Prismen von meist beträchtlicher Grösse, sind daher von anhaftendem Oxyde stets gelblich bis braungefärbt. Um aus denselben das wasserfreie Oxydul zu erhalten, werden sie entweder bei Luftausschluss erhitzt, oder über Schwefelsäure unter der Luftpumpe von ihrem Wassergehalte befreit. Ferner resultirt das reine Oxydul, wenn Thalliumoxyd starker Rothglühhitze ausgesetzt wird, bei welcher Temperatur das letztere in zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmelzendes Oxydul verwandelt wird.

Die letztere Darstellungsart lässt sich jedoch praktisch nicht verwenden, weil das Oxyd nur auf umständlichem Wege zu erhalten ist und ferner beim Erhitzen desselben sich ein beträchtlicher Verlust nicht vermeiden lässt, wie der hierbei aufsteigende

Dampf zur Genüge beweist. Ausserdem leidet diese Methode an dem grossem Uebelstande, dass bei der hohen Temperatur durch das sich bildende Oxydul die Gefässe bedeutend angegriffen werden. Platingefässe können daher gar nicht zur Verwendung kommen, weil dieselben von Thalliumoxydul fast ebenso stark afficirt werden, wie dieses durch die ätzenden Alkalien geschieht. Bei Anwendung von Porzellanschaalen wird ebenso die ganze Glasur zerstört. Das Oxydul schmilzt mit derselben zu einer leichtflüssigen, gelben, durchsichtigen Masse zusammen. Leichter schmelzbare Glassorten geben mit dem Oxydul sogar bei der Temperatur der gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner schon ein klares, gelbes leichtflüssiges Glas. Werden Porzellangefässe, in welchen man die Glühoperation vorgenommen hat, nachher mit concentr. Salzsäure ausgekocht, so zerfällt die, die Wandungen bedeckende, gelbe Schmelze unter Bildung von sehr schwerlöslichem Thalliumchlorür und Abscheidung von Kieselsäure.

Um die Mängel beider Methoden zu umgehen, versuchte ich das Verfahren, welches bei der fabrikmässigen Darstellung des Quecksilberoxydes häufig angewendet wird, und darin besteht, durch gelindes Erhitzen eines Gemisches von salpetersaurem Salz und Metall letzteres auf Kosten der sich zersetzenden Salpetersäure ebenfalls zu oxydiren.

Demgemäss wurde salpetersaures Thalliumoxydul mit Thallium zu gleichen Theilen so innig gemischt, als es die bedeutende Ductilität des Metalles zuliess und das Gemisch zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, in einer flachen Porzellanschaale sehr vorsichtig erhitzt. Dabei gab ich mich der Hoffnung hin, dass bei der sehr niedrigen Temperatur, in welcher das salpetersaure Salz bereits Zersetzung erleidet, die Einwirkung des Oxyduls auf die Glasur des Gefässes nicht sehr bedeutend sein würde. Die Umwandlung des Gemisches ging denn auch bei gelinder Wärme und gleichmässig vor sich. Die Masse ballte sich anfangs zu kleinen Klümpchen von tiefschwarzer Farbe zusammen, und nach dem Erkalten resultirte ein schwarzes Pulver von sammtartigem Aussehen, welches unter dem Mikroskope die Gestalt dentritischer Krystalle zeigte. Eine bestimmte Krystallform zu erkennen, gelang mir nicht. Das Gefäss war bei dieser Operation nur unmerklich angegriffen worden, auch hatten sich keinerlei Dämpfe,

weder von Untersalpetersäure noch von Thalliumoxydul bemerkbar gemacht.

Bei der vorgenommenen Untersuchung zeigte sich das erhaltene Produkt in Wasser fast absolut unlöslich; von Säuren, sowohl Schwefel- als Salzsäure wurde es dagegen mit grösster Leichtigkeit und vollständig klar gelöst. Aus dieser Lösung fällte Ammoniak braunes Oxydhydrat. Die wässerige Flüssigkeit zeigte eine sehr schwach alkalische Reaktion und liess auf Zusatz von Jodkalium eine gelbliche Färbung wahrnehmen; nach mehrstündigem Stehen hatte sich am Boden des Gefässes ein kaum merklicher, gelber Niederschlag von Thalliumjodür abgesetzt. Aus obigem Verhalten ging schon mit Gewissheit hervor, dass die vorliegende Substanz nicht Thalliumoxydul, sondern eine höhere Oxydationsstufe war, welche nur verschwindend kleine Mengen von noch nicht zersetztem salpetersaurem Oxydul enthielt.

Behufs Feststellung der gebildeten Verbindung wurden 0,343 der Substanz, welche vorher zur Entfernung der Spuren von Oxydul mit heissem Wasser so lange ausgewaschen war, bis Jodkalium keine Reaktion mehr in dem Waschwasser gab, in Salzsäure gelöst, durch schwefelige Säure zu Oxydul reducirt, und mit Jodkalium im Ueberschuss versetzt, zur vollständigen Abscheidung des Niederschlages ca. 12 Stunden absetzen gelassen. Alsdann wurde das Thalliumjodür auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Die Menge desselben betrug 0,499 entsprechend 0,3075 Thallium. Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

Thallium 89,65%
Sauerstoff 10,35% oder

auf Aequivalente berechnet $Tl O_3$.

Alle Versuche, durch Aenderung des Verhältnisses zwischen Thallium und salpetersaurem Salze ein anderes Produkt zu erzielen, waren erfolglos. Wurden auf ein Aeq. salpetersaures Thalliumoxydul mehr als ein Aeq. Thallium genommen, so blieb dieses Plus von der Zersetzung ausgeschlossen. Das unzersetzte Metall trat in kleinen Tröpfchen auf die Oberfläche und wurde hier durch den Zutritt der Luft nur ganz oberflächlich oxydirt, während die übrige Masse wieder vollständig das Verhalten und die Zusammensetzung des oben beschriebenen Produktes zeigte.

Es erübrigte hiernach noch, zu erforschen in welcher Weise

die Oxydation des Metalls zu Oxyd vor sich gehe: ob dieselbe lediglich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, und ob diese dabei unter Abscheidung von Stickstoff allen Sauerstoff an das Thallium abtrete; oder aber ob gleichzeitig der Sauerstoff der Luft eine Rolle dabei spiele und die Reduction der Salpetersäure eine nur unvollkommene sei. Die Erscheinungen bei Anstellung der erörterten Experimente liessen, so weit es eben möglich, darauf schliessen, dass die Reaktion in ersterer Weise verlaufe.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde mit einem möglichst sorgfältig bereiteten Gemische gleicher Aequivalente Thalliums und salpetersauren Oxyduls in folgender Weise verfahren. Die Masse wurde zunächst in ein ca. 5 Mm. weites rechtwinkelig gebogenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase gebracht, welches an einem Ende zugeschmolzen war. Durch gelindes Klopfen wurde der Inhalt möglichst gleichmässig vertheilt und nun dieser Schenkel des Rohrs in ein mit Asbest gefülltes eisernes Rohr eingebettet. Letzteres geschah zu dem Zweck um jeder partiellen Ueberhitzung, und dadurch hervorgerufenen ungleichen Zersetzung vorzubeugen, und eine an allen Punkten gleiche Wärme zu erzielen. Nunmehr wurde das Rohr in welchem die Zersetzung vor sich gehen sollte vermittelst der Luftpumpe möglichst evacuirt und dann die Mündung des einen Schenkels in ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr eingeführt. Gleichzeitig war in letzteres einige Tropfen Jodkaliumkleister als Indicator für salpetrige und Untersalpetersäure gebracht. Die Erhitzung wurde mittelst eines Bunsen'schen Brenners vorsichtig eingeleitet und sehr allmälig gesteigert. Bei anderen Versuchen wurde unter sonst ganz gleicher Behandlung statt des Jodkaliumkleister schwefelsaure Eisenoxydullösung angewendet, um etwa auftretendes Stickoxyd zu erkennen. Indess blieben in beiden Fällen die betreffenden Reagentien unverändert, während das Quecksilber theilweise von einem absolut farblosen Gase (Stickstoff) deplacirt wurde.

Aus vorstehenden Versuchen erhellt demnach:

1. Dass bei Erhitzung eines Gemisches von salpetersaurem Thalliumoxydul und metallischem Thallium beide Theile zu Thalliumoxyd oxydirt werden.

2. Dass bei Anwendung gleicher Aequivalente die Zersetzung lediglich auf Kosten der Salpetersäure des salpetersauren Salzes

unter vollständiger Reduction der ersteren vor sich geht nach der Gleichung $TlO\,NO_5 + Tl = 2\,TlO_3 + N$.

3. Dass durch Abänderung der Mischungsverhältnisse keine andere Oxydationsstufe als die des Oxydes erzielt werden kann, vielmehr jeder Ueberschuss von Thallium, der durch die Salpetersäure des Salzes nicht oxydirt zu werden vermag, in Form kleiner Kügelchen sich abscheidet.

Da auf diesem Wege die Darstellung von Thalliumoxydul nicht zu erreichen war, musste hierzu das bis dahin allgemein angewendete Verfahren beibehalten werden, wonach das Oxydulhydrat durch Wechselzersetzung des schwefelsauren Salzes mittelst Barythydrat und Abdampfen unter Luftausschluss resultirt.

In der keineswegs sehr reichhaltigen Literatur, welche bisher über Thallium veröffentlicht worden ist, sind von den Verbindungen desselben mit Cyan und dessen Abkömmlingen nur Cyanthallium, Rhodanthallium und cyansaures Thalliumoxydul einem genauern Studium unterworfen. Im übrigen ist nur der Niederschläge Erwähnung gethan, welche Ferrocyankalium und Rhodankalium in Oxydullösungen hervorrufen; meines Wissens ohne Angabe über die Natur der Niederschläge und deren Zusammensetzung. Ebenso wenig konnten bei Durchsicht der einschlägigen Journale Notizen über Ferro- und Ferridcyanthallium anfgefunden werden, wonach deren Darstellung entweder noch nicht versucht oder doch nicht gelungen ist.

Die Herstellung dieser Verbindungen wurde desshalb als nächste Aufgabe ins Auge gefasst und dabei ein Weg verfolgt, der gleichzeitig einen Maasstab dafür abzugeben geeignet war, wie weit sich die basische Eigenschaft des Thalliumoxyduls im Vergleich zu den Alkalihydraten erstrecke.

Ferrocyanthallium.

Berliner Blau wird bekanntlich beim Behandeln mit ätzenden und kohlensauren Alkalien in der Weise zersetzt, dass sich unter Abscheidung von Eisenoxyd Ferrocyankalium bildet, welches in Lösung bleibt, wie dieses bereits Scheele, der Entdecker des Blutlaugensalzes, nachgewiesen hat. Es lag daher die Frage nahe, ob bei Anwendung von Thalliumoxydulhydrat eine gleiche Zersetzung erfolge, was bei der sonst so grossen Uebereinstimmung

desselben mit den Alkalihydraten nicht unwahrscheinlich erschien. Demgemäss wurde frisch gefälltes Berliner Blau noch feucht in kleinen Portionen in eine concentrirte Lösung von Thalliumoxydulhydrat eingetragen. Schon in der Kälte trat eine sehr energische Reaktion ein, welche sich durch sofortige Veränderung der Farbe an der Berührungsfläche ins Gelbrothe documentirte und schritt die Zersetzung, so lange das Thalliumoxydulhydrat noch in bedeutendem Ueberschuss vorhanden war, rasch nach dem Innern fort. Als die weitere Einwirkung in der Kälte aufhörte, wurde dieselbe durch Erhitzen unterstützt und mit dem Zusatz von Berlinerblau so lange fortgefahren, bis die Farbe desselben auch bei anhaltendem Kochen nicht mehr verschwand. Nach dem Abfiltriren resultirte eine Flüssigkeit von blassgelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Dieselbe brachte in der angesäuerten Lösung von Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag von Berlinerblau hervor, ein Beweis, dass wirklich die Bildung von Ferrocyanthallium erfolgt war. Um letzteres in fester Form zu erhalten, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation abgedampft. Hierbei fand jedoch eine mit fortschreitender Concentration zunehmende Zersetzung statt; die Anfangs schön grünlich-gelbe Flüssigkeit bedeckte sich an der Oberfläche mit einem hellbraunen metallisch schimmernden Häutchen und nahm eine schmutzigbraune Farbe an. Schliesslich resultirten dann kleine trübe Krystalle. Augenscheinlich war hier eine partielle Zersetzung eingetreten, und die Trübung vermuthlich durch abgeschiedenes Oxyd entstanden. Letztere Annahme stellte sich indess als irrig heraus; denn wenn die Masse mit Salzsäure behandelt wurde, so konnte in dem Filtrat durch Ammoniak kein Niederschlag von Oxyd erhalten werden. Der Versuch unter möglichstem Luftausschluss und bei nur gelinder Wärme die Flüssigkeit zur Krystallisation abzudestilliren, hatte ebenfalls keinen erheblich bessern Erfolg. Die Zersetzung ging zwar nicht soweit, war aber hinreichend, das Präparat zur Bestimmung der Formel untauglich zu machen. Da auch die Concentration über Schwefelsäure unter gleichzeitiger Anwendung der Luftpumpe nicht den gewünschten Erfolg hatte, so wurde einstweilen von der Darstellung des krystallisirten Salzes Abstand genommen und die Verbindung durch Alkohol niedergeschlagen. Der Präcipitat hatte eine schmutzig weisse Farbe und zeigte bei der vorgenommenen Analyse folgende Zusammensetzung:

0,209 des bei 100° C. getrockneten Salzes mit Jodkalium gefällt gaben 0,2685 Thalliumjodür, entsprechend 0,1654 Tl. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft, mit rauchender Salpetersäure zur Verjagung des Jods, aus dem überschüssig zugesetzten Jodkalium und der Zerstörung des Cyans behandelt und schliesslich heftig geglüht. In dem salzsauren Auszuge dieses Glührückstandes wurde das Eisen mittelst Ammoniak gefällt und gab 0,0162 Eisenoxyd gleich 0,01134 Eisen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs wurden 0,372 der Elementaranalyse unterworfen. Die Verbrennung wurde mittelst Kupferoxyd ausgeführt und der Kohlenstoff als Kohlensäure durch directe Wägung bestimmt. Es wurden 0,0954 Kohlensäure gefunden, entsprechend 0,02601 Kohlenstoff. Der Stickstoff, volumetrisch bestimmt, betrug in 0,294 19,1 C.C. oder 0,02399.

Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

Thallium	79,138
Eisen	5,425
Kohlenstoff	6,991
Stickstoff	8,159
	99,713

woraus sich die Formel des wasserfreien Ferrocyanthalliums $Tl_2 Fe Cy_3$ ergiebt.

Bei später fortgesetzten Versuchen die Verbindung krystallisirt zu erhalten, gelang dieses dadurch, dass eine heiss gesättigte Lösung von Thalliumoxydul zur Zersetzung des Berlinerblau benutzt wurde. Es schied sich alsdann bereits beim Kochen ein schmutzig gelber Niederschlag ab, welcher sich durch seine körnig krystallinische Form und seine Schwere scharf von der übrigen Masse abhob. Wurde dann die Flüssigkeit noch siedend heiss filtrirt, so liess sie beim raschen Abkühlen eine geringe Menge mikroskopisch kleiner Krystalle fallen und es gelang durch öfter wiederholtes Auskochen mit wenig Wasser so, eine, wenigstens zu einigen Untersuchungen ausreichende Menge derselben zu erhalten. Die Krystalle sind von strohgelber Farbe, besitzen die Form von Rhomboedern und stellten sich bei der Untersuchung ebenfalls als wasserfreies Ferrocyanthallium heraus. Dieselben sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; heisses Wasser wirkt auch nur wenig mehr lösend, ein Umstand, dem es zuzu-

schreiben, dass bei Darstellung des krystallisirten Salzes eine so geringe Ausbeute erzielt wird.

Das Verhalten des Ferrocyanthalliums gegen Reagentien ist mit wenigen Ausnahmen dem des Ferrocyankaliums gleich, wie aus Nachfolgendem hervorgeht; es muss indess darauf Bedacht genommen werden, keine Salzsäure zum Ansäuern anzuwenden und ebenso alle Chlorverbindungen zu vermeiden, da durch die Neigung des Thalliums schwer lösliches Chlorür zu bilden, die Niederschläge bedeutende Mengen des letzteren enthalten und so von ihrer charakteristischen Färbung einbüssen würden.

In einer Lösung von Ferrocyanthallium bringen hervor:

Salpetersaures Silberoxyd einen voluminösen blass braunrothen in Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd einen schmutzig weissen Niederschlag. Derselbe ist in Salpetersäure leicht löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd eiuen sehr voluminösen röthlich braunen, in kalter Salpetersäure wenig, in kochender leicht löslichen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt einen sehr voluminösen, weisslich opalisirenden Niederschlag, welcher in kochender Salpetersäure löslich ist.

Quecksilberoxydsalze verhalten sich ebenso.

Durch **Eisenoxydsalze** entsteht die charakteristische Fällung von Berlinerblau.

Eisenoxydullösungen geben einen hellblauen voluminösen Niederschlag.

Cobaltlösungen erzeugen einen schmutzig blau-violetten Niederschlag, der durch Kochen mit Salpetersäure fuchsig braun wird.

Nickelsalze bringen einen schmutzig gelb-braunen, in kochender Salpetersäure löslichen Präcipitat hervor.

Manganoxydullösungen werden voluminös röthlich grau gefällt. Der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich und entsteht nur in neutralen Lösungen.

Manganoxydsalze bewirken einen sehr voluminösen schmutzig fleischfarbenen in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd wird gelblich flockig gefällt; der Niederschlag ist in kalter Salpetersäure wenig, in kochender ganz löslich.

Barytsalze erzeugen einen schmutzig weissen, pulverförmigen Niederschlag, der sich durch Kochen mit Salpetersäure löst.

Durch **Strontian, Kalk** und **Magnesiasalze** wurde bis dahin keine Fällung erhalten, da jedoch die Abscheidung der sogen. Mosander'schen Salze häufig erst nach längerer Zeit erfolgt, so mag die Existenz dieser Verbindung einstweilen dahin gestellt bleiben.

Durch starke Mineralsäuren wird aus der Lösung des Ferrocyanthalliums unter Abscheiden von Berlinerblau Blausäure entwickelt.

Ferridcyanthallium.

Zur Darstellung dieser Verbindung, deren Bestehen als unzweifelhaft angenommen werden konnte, wurde derselbe Weg eingeschlagen, auf welchem das entsprechende Kalisalz erhalten wird. Es erschien dabei allerdings fraglich, ob bei der grossen Verwandschaft des Chlors zum Thallium und nicht minder wegen der so leichten Oxydirbarkeit des letztern, die Methode die gewünschten Resultate ergeben werde. Bei sehr vorsichtigem Einleiten von Chlorgas unter gleichzeitiger starker Abkühlung gelang es indess, beide Klippen zu umgehen; sobald aber ein auch nur mässiger continuirlicher Chlorstrom in die Flüssigkeit eintrat, fand sofortige Oxydation des Thalliums zu Oxyd statt, ohne dass sich dann auch nur eine Spur der Ferridcyanverbindung gebildet hätte. Die im ersteren Falle erhaltene Lösung hatte ganz die Farbe des Ferrocyanthalliums und wurde nur durch das sich bildende Chlorür etwas getrübt. Alle Versuche die Verbindung krystallisirt zu erhalten, scheiterten jedoch an der grossen Zersetzlichkeit, welche die des Ferrocyansalzes noch bei weitem übertrifft. Selbst ganz gelinde Wärme genügte, ein Zerfallen des Ferridcyanthalliums hervorzurufen. Ebenso wirkte Alkohol sofort zersetzend, und bei dem Versuche, durch Abdunsten über Schwefelsäure mit gleichzeitiger Evacuation durch die Luftpumpe, wurde stets nur ein amorpher Rückstand, der sämmtliche Farbentöne zwischen braun und blau durchlief, erhalten. Es konnte daher unter diesen Umständen von Feststellung einer Formel keine Rede sein; doch wurde das Bestehen des Ferridcyanthalliums in der Lösung durch Eisen oxydulsalze zur Evidenz nachgewiesen.

Rhodanthallium.

Die dritte Verbindung, deren Darstellung mich beschäftigte war das Rhodanthallium, von dessen Existenz ich bis dahin noch keine Kenntniss hatte. Erst nach Beendigung meiner Arbeiten entdeckte ich die Notiz, dass durch Wechselzersetzung von kohlensaurem Thalliumoxydul und Rhodankalium dieses Salz in quadratischen, in Wasser schwer löslichen, in Alkohol unlöslichen Blättchen erhalten worden war, welche die Formel $Tl\,Cy\,S_2$ besitzen. Trotzdem glaube ich die Mittheilung der von mir gemachten Beobachtungen über diesen Körper nicht unterlassen zu sollen, da mich ein ganz anderer Weg zur Erkennung derselben führte. Analog den Ferrocyanverbindungen der schweren Metalle werden auch die Rhodanüre derselben durch Kochen mit ätzenden Alkalien zersetzt, indem sich das Rhodanür des entsprechenden Alkalis bildet, und war es daher sehr wahrscheinlich, dass das Thalliumoxydul hiervon keine Ausnahme machen werde. Demgemäss wurde frisch gefälltes Kupferrhodanür in kleinen Portionen in siedende Thalliumoxydullösung eingetragen. Die ursprünglich weisse Farbe desselben ging dabei schnell, aber vorübergehend, in die gelbe des Oxydulhydrats über, und nahm dann durch Bildung von Oxydhydrat eine dunklere Färbuug an. Mit dem Zusatz von Kupferrhodanür wurde so lange fortgefahren, bis eine weitere Portion desselben keine Farbenveränderung mehr erlitt; alsdann wurde die Flüssigkeit noch siedend heiss filtrirt. In dem Filtrate schieden sich sehr rasch eine grosse Menge zarter Blättchen aus, so dass sogar das Rohr des Trichters durch dieselben verstopft wurde. Der Versuch, durch Concentration der Flüssigkeit eine grössere Ausbeute zu erhalten, zeigte sich als nicht empfehlenswerth, indem auch hier eine, wenn auch bedeutend geringere Zersetzung, wie dieses bei der Ferro- und Ferridcyanverbindung der Fall gewesen, eintrat. Durch Vermischen der Lösung mit Alkohol wurde dagegen noch eine beträchtliche Quantität in Gestalt eines blendend weissen Pulvers erhalten.

Das krystallisirte Salz stellte durchscheinende, schwach irisirende, äusserst zarte Blättchen dar, welche sich unter dem Mikroskope mit voller Sicherheit als reguläre Octaeder erkennen liessen; getrocknet war ihre Farbe schwach perlgrau. Die demnächst vorgenommene Analyse ergab folgende Resultate:

0,325 der bei 100° C. getrockneten und dabei ganz unverändert gebliebenen Krystalle gaben 0,412 Thalliumjodür, entsprechend 0,254 Thallium.

0,2886 schwefelsauren Baryt, gleich 0,03963 Schwefel.

Bei der zur Bestimmung des Cyans vorgenommenen Verbrennung ergab sich in 0,286 der Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff zu

0,0476 Kohlensäure gleich 0,01298 Kohlenstoff

11,4 C.C. oder 0,014069 Stickstoff.

Vorstehende Zahlen auf Procente berechnet ergeben für:

Thallium	78,153	oder in	Aeq.		1
Schwefel	12,193	„	„	„	2
Kohlenstoff	4,538	„	„	„	2
Stickstoff	4,919	„	„	„	1
	99,803				

Hieraus geht hervor, dass das Salz wasserleer ist und demnach mit dem oben angeführten durch Wechselzersetzung erhaltenen übereinstimmt.

Die Darstellungsversuche weiterer Cyanverbindungen haben bisher noch zu keinem bestimmten Resultate geführt, wesshalb ich dieselben hier ganz übergehe und einer spätern Mittheilung vorbehalte; dagegen sind noch folgende Verbindungen des Thalliumoxyduls mit Molybdänsäure, Wolframsäure und Antimonsäure, sowie mit Phosphor- und Arsenmolybdänsäure anzuführen.

Verbindungen des Thalliums mit Molybdänsäure.

1. Wird zu der Lösung eines Thalliumoxydulsalzes molybdänsaures Natron gesetzt, so entsteht sofort ein sehr voluminöser, weisser Niederschlag, der alsbald eine compakte Form annimmt und sich als schweres Pulver fest auf den Boden des Gefässes lagert. Derselbe ist in kaltem Wasser nur spurenweise löslich, durch anhaltendes Kochen löst er sich jedoch in erheblicher Menge, um sich dann beim Erkalten in Gestalt äusserst feiner, durchsichtiger, perlmutterartig schimmernder Blättchen wieder abzuscheiden. In Ammoniak ist derselbe nicht, in Salpetersäure nur sehr schwierig löslich, dagegen wirken Ammoniaksalze ungemein lösend auf denselben. Der ursprüngliche Niederschlag erscheint unter dem

Mikroskope amorph; die Krystalle, welche sich aus der heissen Lösung abscheiden, haben die Form sechsseitiger Tafeln, welche das Licht stark polarisiren. Zunächst wurde die Untersuchung des amorphen Salzes vorgenommen und folgendes Resultat erhalten:

0,354 des bei 100° C. getrockneten Niederschlages gaben

Thalliumoxydul	0,267	=	75,42%
Molybdänsäure	0,086	=	24,29%
	0,351	=	99,71%

wonach sich das Aequivalentverhältniss fast genau wie 1 zu 1 und die Formel $TlOMO_3$ ergiebt.

Die quantitative Bestimmung des krystallinischen Salzes zeigte, dass letzterem dieselbe Formel zukomme.

2. Wurde Molybdänsäure, wie sie resultirt, wenn aus molybdänsaurem Ammoniak durch gelindes Erhitzen das Ammoniak ausgetrieben wird, in eine siedende Lösung von Thalliumoxydul eingetragen, so bildete sich alsbald ein voluminöser Niederschlag. Mit dem Zusatz der Säure wurde nur so lange fortgefahren, dass noch ein merklicher Ueberschuss an Thalliumoxydul vorhanden war und dann der Niederschlag abfiltrirt. Derselbe hatte nach dem Trocknen eine etwas ins Gelbliche spielende Farbe, war vollständig amorph und verhielt sich gegen Lösungsmittel ganz wie die durch Wechselzersetzung erhaltene Verbindung.

Die Analyse gab folgende Resultate:

In 0,682 war enthalten

Thalliumoxydul	0,294	=	43,15%
Molybdänsäure	0,386	=	56,59%
	0,680	=	99,74%

Die daraus berechnete Formel ist die des vierfach sauren Salzes ohne Wasser $TlO\,4MO_3$.

3. Aus der von diesem Salze abfiltrirten Mutterlauge wurde durch Eindampfen noch eine weitere Verbindung erhalten. Dieselbe schied sich in rhombischen Prismen aus und war ausgezeichnet durch den schönen Glanz ihrer Krystalle und die grosse Widerstandsfähigkeit gegen die oxydirende Einwirkung der Luft. Letzteres muss um so mehr auffallen, als die Analyse einen sehr grossen Ueberschuss an Thalliumoxydul ergab. In 0,2745 der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung war 0,223 Thalliumoxydul = 81,23% enthalten.

Die Quantität der vorhandenen Molybdänsäure wurde zu 0,0032 oder 1,16% gefunden. Die volle Richtigkeit letzterer Bestimmung wage ich indess nicht zu vertreten; denn da der quantitative Nachweis von Molybdänsäure ohnehin schon mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist und die erhaltenen Resultate selten genau übereinstimmen, so wird der Fehler bei Anwesenheit einer so geringen Menge dieses Körpers um so grösser ausfallen müssen. Aus diesem Grunde habe ich bisher auch von dem Versuche Abstand genommen, die stöchiometrische Formel dieses Salzes zu berechnen und beschränke mich, da das sehr geringe Material zu mehreren Controllanalysen nicht ausreichte, hier einfach die gefundenen Zahlen zu notiren.

Verbindungen des Thalliumoxyduls mit Wolframsäure.

1. In derselben Weise, wie durch molybdänsaures Natron wird durch wolframsaures Natron in Thalliumoxydullösungen ein weisser voluminöser Niederschlag gebildet. Beim Erhitzen wird derselbe sehr bald compakt und setzt sich zu Boden. In Wasser ist er unlöslich, von starken Säuren, besonders leicht von Salpetersäure wird er unter Abscheidung von Wolframsäure vollständig zersetzt. Ammoniak wirkt nur wenig lösend auf denselben, jedoch verwandelt es das ursprünglich amorphe Pulver, selbst in der Kälte schon, in krystallinische Blättchen; durch die Wärme wird ihre Bildung wesentlich befördert. Ihre Krystallform lässt sich unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln erkennen.

Bei der quantitativen Untersuchung dieser Verbindung wurde im Durchschnitt in 0,723 Substanz gefunden:

Thalliumoxydul	0,2486	=	34,26%
Wolframsäure	0,4742	=	65,60%
	0,7228	=	99,86%

Die Formel dieses Salzes würde demnach $3Tl_2O, 10WO_3$ sein.

Da nun aber zur Darstellung desselben wolframsaures Natron von der Formel $3Na_2O\ 7WO_3 + 16$ Aq. verwendet war, so musste, selbst mit Rücksicht auf die so mannichfachen Verbindungsverhältnisse der Wolframsäure mit Basen, obige Zusammensetzung Bedenken erregen. Es wurde desshalb nochmals eine Reihe von Untersuchungen angestellt. Dieselben lieferten jedoch sämmtlich so übereinstimmende Resultate, dass wenn die einzelnen Analysen

zur Berechnung benutzt wurden, nur insofern noch ein Zweifel blieb, ob die Formel $2TlO\ 7WO_3$ oder $3TlO\ 10WO_3$ die richtige sei. Wurde aber das Durchschnittsresultat genommen, so deuteten die Zahlenverhältnisse entschieden auf die Formel $3TlO\ 10WO_3$.

2. Ausser durch Wechselzersetzung entsteht auch durch Einwirkung von Thalliumoxydulhydrat auf Wolframsäure in der Siedhitze ein Salz, welches eine von dem vorhergehenden abweichende Zusammensetzung zeigt. Es eignet sich hierzu am besten das durch Fällen in der Kälte erhaltene Wolframsäurehydrat, weil dasselbe weit rascher gelöst resp. gebunden wird, als die gelbe, aus einer siedenden Lösung gefällte Säure. Da das entstehende Salz, in Wasser nur wenig löslich, sich der Hauptmasse nach amorph ausscheidet, so muss darauf geachtet werden, dass die Reaction der Flüssigkeit stets eine deutlich alkalische bleibt. Wird die Wolframsäure in kleinen Portionen zu einer sehr concentrirten Thalliumoxydullösung gesetzt, so beobachtet man, dass die anfangs amorphe Masse sehr rasch eine krystallinische Struktur annimmt. Wird mit dem Zusatz von Säure weiter fortgefahren, so fällt dann die Verbindung nur pulverförmig aus, wobei gleichzeitig der grösste Theil der Krystalle wieder verschwindet. Die letztern sind farblos, von schwach perlmutterartigem Glanze. Ihre Krystallform ist eine sechsseitige Säule, doch erscheinen, durch Vereinigung mehrerer derselben, die Krystalle als sechsstrahlige Sternchen. Nach dem Trocknen nehmen sie eine schmutzig gelbweisse Farbe an, welche auch dem auf diese Weise dargestellten amorphen Salze eigen ist. Letzteres nimmt beim Aufbewahren leicht eine etwas bläuliche Farbe an, vermuthlich durch partielle Reduction der Wolframsäure hervorgerufen.

Die Zusammensetzung der amorphen Verbindung ergiebt sich aus folgenden Untersuchungsresultaten:

In 0,411 Substanz waren enthalten

Thalliumoxydul	0,2189	=	53,27%
Wolframsäure	0,192	=	46,52%
	0,4109	=	99,79%

Die Berechnung der stöchiometrischen Formel ergiebt nach diesen Zahlen das Verhältniss von 5 Thalliumoxydul zu 8 Wolframsäure. Das Entstehen der oben erwähnten krystallisirten Verbindung in stark alkalischer Lösung, ebenso die Umänderung des amorphen durch Wechselzersetzung erhaltenen wolframsauren Salzes

beim Behandeln mit Ammoniak ist höchst wahrscheinlich mit der Bildung mehr basischer Salze verknüpft. Da jedoch diese Krystalle einer genauen Untersuchung noch nicht unterworfen wurden, so behalte ich das Nähere hierüber einer spätern Mittheilung vor.

3. Wird die Mutterlauge des oben besprochenen, durch Eintragen von Wolframsäure in Thalliumoxydullösung erhaltenen Salzes in mässiger Wärme eingedampft, so scheiden sich aus derselben Krystalle von prächtigem Glanze aus, welche selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen Mutterlauge oft die Grösse von einem Zoll erreichen und sich als sechsseitige Säulen erweisen.

Die Analyse zeigt, dass dieselben in 0,352 aus:

Thalliumoxydul	0,2915	=	82,81%
Wolframsäure	0,0068	=	1,93%
Wasser	0,0537	=	15,26%
	0,3520	=	100,00%

bestehen. Mehrfach wiederholte Untersuchungen bestätigten die Richtigkeit obiger Zahlen. Der auffallend hohe Gehalt an Thalliumoxydul gegenüber der geringen Menge Wolframsäure ruft im ersten Augenblick die Vermuthung wach, dass vorliegendes Salz keine wirkliche chemische Verbindung, sondern ein Thalliumoxydulhydrat mit mechanisch eingemengter Wolframsäure sei. Indess spricht das Verhalten vollständig gegen eine solche Annahme. Abgesehen von der abweichenden Krystallform zeigen die Krystalle nicht die mindeste Neigung, sich mit einer braunen Oxydschicht zu bedecken, wie solches das reine Thalliumoxydulhydrat schon bei geringer Berührung mit der Luft thut; vielmehr halten sie sich selbst Monate lang vollständig unverändert. Auch wird ihre Zusammensetzung durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren ebenso wie ihre Krystallform nicht im mindesten alterirt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle über die quantitative Bestimmung der Wolframsäure einige Worte einzuschalten. In H. Rose's Lehrbuch der analytischen Chemie, neueste Auflage, findet sich als eine zuverlässige Methode angegeben, dieselbe durch Zersetzung ihrer Verbindungen mittelst Salzsäure zu bestimmen. Indess liefert die Abscheidung der Wolframsäure durch Kochen der Verbindung mit einer Säure und Auswaschen des Niederschlages nie ganz genaue Resultate. Die genaue Bestimmung gelingt nur dann, wenn die Säure aus dem Alkalisalze, welches unter Umständen vorher darzustellen und vollständig zu neutra-

lisiren ist, vermittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt und der Niederschlag geglüht wird.

Eine sehr gute, bis dahin noch nicht genugsam gewürdigte Methode besteht darin, dass man die Säure vermittelst basisch essigsauren Bleioxyds fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelammonium behandelt und das so erhaltene Ammoniumsulfowolframiat abdampft, glüht und nach dem Befeuchten mit starker Salpetersäure das Glühen wiederholt.

Hierbei erhält man die Wolframsäure vollständig quantitativ.

Bei dem in Obigem beschriebenen Verhalten des Thalliumoxyduls gegen Molybdän- und Wolframsäure schien es von Interesse, die Verbindung mit Antimonsäure ebenfalls in den Kreis der Beobachtungen zu ziehen. Durch ihre Schwerlöslichkeit, abweichende Krystallform und Zusammensetzung sind die Verbindungen mit ersteren beiden Säuren von den entsprechenden Kalisalzen wesentlich verschieden, nähern sich in ihrem Verhalten vielmehr den Bleisalzen, wie solches die Haloidverbindungen des Thalliumoxyduls ja ebenfalls thun.

Die einzige bisher dargestellte Antimonsäureverbindung wurde erhalten, durch Eintragen von frischgefällter Antimonsäure in siedende Thalliumoxydulhydratlösung. Die Vereinigung ging unter sehr lebhaftem Aufbrausen vor sich, so dass bei nur einigermaassen unvorsichtigem Zusatz der Inhalt des Gefässes grossentheils herausgeschleudert wurde. Gleichzeitig war der Prozess von einer auffallenden partiellen Farbenerscheinung begleitet. Bei jedem neuen Zusatz von Säure bildete sich, so lange dieselbe noch nicht vertheilt, in Klumpen in der Flüssigkeit vorhanden war um erstere eine ganz intensiv braunrothe Zone, welche bei gleichmässiger Vertheilung der Säure wieder verschwand. Eine durch die ganze Masse gleichmässig hindurchgehende Farbenveränderung habe ich nicht bemerkt, und scheint dieselbe nur an den Stellen einzutreten, wo die Säure bedeutend vorwaltet. Eine richtige Deutung für diese Erscheinungen habe ich bisher noch nicht finden können.

Das resultirende antimonsaure Salz stellt ein leichtes, gelblich weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar. An der Luft erhitzt verwandelt es sich unter Ausstossen eines weissen Rauches in eine braune, klümprige, in Säuren nur sehr wenig lösliche Masse.

Die quantitative Bestimmung dieses Salzes ist bisher an der

Schwierigkeit gescheitert, eine vollständige Trennung der Antimonsäure von Thalliumoxydul zu erreichen, auf welchen Gegenstand ich unten noch zurückkommen werde.

Eine weitere Reihe von Versuchen habe ich über das Verhalten der Thalliumoxydulsalze gegen Phosphormolybdänsäure- und Arsenmolybdänsäurelösung angestellt, welche in Folgendem zusammengefasst sind.

Phosphormolybdänsäure ist bekanntlich ein sehr scharfes Reagens auf Ammoniak, überhaupt alle Stickstoffbasen. Der entstehende lebhaft schwefelgelbe Niederschlag besteht aus Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniak und löst sich farblos in Phosphorsäure-Salzen, sowie überschüssigem Ammoniak. Die Angaben über die Zusammensetzung sind nicht ganz übereinstimmend, da letztere je nach Umständen geringen Schwankungen unterworfen zu sein scheint; nach Sonnenschein besteht der Niederschlag aus 3% Phosphorsäure, 86% Molybdänsäure und 11% Ammoniak und Wasser.

Wird dieses Reagens zu einem Thalliumoxydulsalze gesetzt, so entsteht ebenfalls ein anscheinend gelber Niederschlag, welcher beim Auswaschen vollkommen weiss wird. Derselbe ist in Säuren nicht oder nur sehr schwer löslich, ebenso wenig in reinem Ammoniak, löst sich dagegen leicht in Ammoniaksalzen.

Ein gleiches Verhalten zeigt auch eine Lösung von Arsenmolybdänsaurem Natron welche, analog der Phosphormolybdänsäure zusammengesetzt, auf dieselbe Weise wie diese dargestellt wird.

Der ausgewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag hat folgende Zusammensetzung:

0,295 enthalten:

Arsensäure	0,01224	= 4,41%
Thalliumoxydul	0,1171	= 39,71%
Molybdänsäure	0,1646	= 55,79%
	0,29394	= 99,64%

Bei dem Versuch eine Formel für die Verbindung aufzustellen ergab sich das Aequivalentverhältniss.

Arsensäure	0,036	oder 1
Thalliumoxydul	0,187	„ 5
Molybdänsäure	0,797	„ 22.

Wird zur Fällung eine ziemlich concentrirte Arsenmolybdän-

säurelösung genommen und der Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen, so bedecken sich die Wände des Gefässes bald mit einer grossen Menge kleiner goldgelber Krystalle, während der Niederschlag selbst anscheinend keine Veränderung erleidet. In der That zeigte eine vergleichende Analyse fast genau dieselbe Zusammensetzung:

0,2585 bei 100° C. getrocknet enthielten:

Arsensäure	0,0111	=	4,29%
Thalliumoxydul	0,1008	=	39,69%
Molybdänsäure	0,1445	=	55,91%
	0,2564	=	99,89%

Die Bildung der oben erwähnten Krystalle ist jedoch an verschiedene Bedingungen geknüpft. Ausserdem dass die Lösung eine ziemlich concentrirte sein muss, ist besonders auf den Gehalt derselben an freier Säure Rücksicht zu nehmen. In Lösungen welche beträchtliche Mengen Säure enthalten, entstehen auch bei noch so starker Concentration die Krystalle nicht. Die Salpetersäure wirkt nämlich zersetzend auf eine Lösung der letzteren, die schöne goldgelbe Flüssigkeit wird sofort entfärbt und lässt ein weisses Pulver niederfallen. Begreiflicher Weise kann daher in Flüssigkeiten, welche diese Säure in einigem Ueberschuss enthalten, ihre Bildung gar nicht vor sich gehen.

Die Krystallform dieses Salzes ist die rechtwinkeliger vierseitiger Säulen mit octaedrischer Abstumpfung der Endkanten. Es löst sich in Wasser selbst bei Siedhitze nur sehr langsam. Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen weissen Niederschlag ab. Dieselbe Zersetzung erleidet auch eine kalt bereitete Lösung bei längerem Stehen. Dass Salpetersäure eine gleiche Zersetzung, aber sofort herbeiführt, wurde oben bereits angeführt.

Werden die Krystalle mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, so verschwindet zunächst die Farbe, die Krystalle werden weiss, behalten ihre Form jedoch ganz unversehrt bei und lösen sich dann schliesslich zu einer klaren Flüssigkeit.

Bei 100° C. getrocknet verlieren sie nicht an Gewicht noch ändern sie ihre Form; an der Luft erhitzt schmelzen sie zu einer klaren braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten undurchsichtig wird und eine matt schwefelgelbe Farbe annimmt. Die Verbindung wird dabei zersetzt.

Bei längerem Aufbewahren erleiden die Krystalle eine ähnliche physikalische Veränderung, wie sie beim prismatischen Schwefel wahrgenommen wird. Sie verlieren ihre Durchsichtigkeit und nehmen eine blass schwefelgelbe Farbe an, ohne jedoch ihre ursprüngliche Form zu verlieren.

Ob mit dieser Molekularveränderung auch die Bildung einer andern Krystallform verbunden ist, konnte bei der Kleinheit der ursprünglichen Krystalle nicht mit Sicherheit erkannt werden.

Die Analyse gab nachstehende Zusammensetzung. Angewendet wurden 0.3775:

Arsensäure	0,0159
Thalliumoxydul	0,0589
Molybdänsäure	0,2674
	0,3422

Der Verlust wurde Anfangs für Wasser genommen und war die procentische Zusammensetzung dann

Arsensäure	4,22
Thalliumoxydul	15,60
Molybdänsäure	70,83
Wasser	9,35
	100,00

woraus sich die Zahlenverhältnisse der Aequivalente berechnen zu

Arsensäure	0,0366	oder	annähernd	1
Thalliumoxydul	0,0735	„	„	2
Molybdänsäure	1,0118	„	„	28
Wasser	1,0338	„	„	28

Ein Wassergehalt von 28 Atomen schien aber auf alle Fälle zu viel zu sein, das specifische Gewicht sowie die Luftbeständigkeit des Salzes sprachen dagegen. Anfangs glaubte ich die Differenz in der unrichtigen Bestimmung suchen zu müssen; als aber bei mehrfach wiederholten Analysen stets mit dem ersten übereinstimmende Resultate erhalten wurden, kam ich zu der Vermuthung, dass jedenfalls noch ein anderer fester Körper darin enthalten sei, der in diesem Falle nur Natron sein konnte. Die angestellten qualitativen Reactionen überzeugten mich auch bald von der Richtigkeit dieser Annahme, eine quantitative Feststellung habe ich bisher noch nicht ausgeführt. Uebrigens spricht Seligsohn schon von einer ähnlichen Verbindung, welche derselbe erhielt

wenn er den gelben, durch Phosphorsäure in molybdänsaurem Ammoniak hervorgerachten Niederschlag mit einer Lösung von essigsaurem Kali oder Natron, worin derselbe löslich ist, eindampfte. Es entweicht dabei Essigsäure und Ammoniak, während sich Salze ausscheiden, in welchen bei sonst gleicher Zusammensetzung wie die gelbe Verbindung der Wassergehalt durch Kali oder Natron vertreten ist. Durch Säuren werden diese Salze wieder in die ursprüngliche Verbindung umgewandelt. Auch in diesem letzten Punkte stimmt dieses oben beschriebene Salz mit dem Seligsohnschen überein, denn als der beim Behandeln der Krystalle mit Salpetersäure sich abscheidende Niederschlag der quantitativen Bestimmung unterworfen wurde, zeigte er dieselbe Zusammensetzung, welche für den ursprünglichen durch arsenmolybdänsaures Natron hervorgebrachten Niederschlag gefunden und bereits oben angeführt worden ist. Der wesentliche Unterschied ist jedoch der, dass dieser Niederschlag kein Wasser enthält, also auch keins durch Natron ersetzt werden kann, sowie dass die procentische Zusammensetzung des Salzes sehr erheblich von der der Niederschläge abweicht. Es ist vielmehr ein Doppelsalz, bestehend aus dem Niederschlag und dem Fällungsmittel. Eine bestimmte Formel lässt sich jedoch erst nach genauer Feststellung des Natrons aufstellen, wenn auch die bisherigen Resultate mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Verhältniss von ein Niederschlag und zwei arsenmolybdänsaures Natron schliessen lassen.

Der oben erwähnte mit Phosphormolybdänsäure erhaltene Niederschlag ist noch nicht hinreichend untersucht, um hier bereits seine Zusammensetzung anzugeben; ich bemerke nur, dass die bisher erhaltenen Resultate in voller Uebereinstimmung stehen mit dem, bei dem Arsenmolybdänsäure-Niederschlage erhaltenen.

Ebenso ist die Existenz eines krystallinischen Salzes nachgewiesen worden, welches unter denselben Bedingungen, aber schwieriger entsteht und zerfällt wie das arsenmolybdänsaure Doppelsalz; doch muss ich mich auch in Betreff dieses vorläufig weiterer Mittheilungen enthalten, da die Arbeiten über dasselbe noch nicht zum Abschluss gekommen sind.

Schliesslich seien mir noch einige Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Thalliums und des Verhaltens seiner Verbindungen mit Molybdän-, Wolfram-, Antimon- und Arsensäure gegen Schwefelammon gestattet.

Es wiederholt sich dabei dieselbe Erscheinung, welche bei anderen nur schwierig genau bestimmbaren Körpern auftritt. Viele Versuche sind gemacht, eine präcise Bestimmungsmethode ausfindig zu machen; aber die erhaltenen Resultate entsprechen entweder den Anforderungen in Bezug auf Correctheit nicht vollständig, oder aber sind an gewisse Bedingungen geknüpft durch deren Fehlen die Methoden illusorisch werden.

Eine der ersten, aber auch ungenausten und mit Vortheil nur dann anwendbaren Methoden, wenn keine anderen Oxyde zugegen sind, ist die Kuhlmann'sche Bestimmung als Chlorür und Auswaschen mit Alkohol.

Eine andere von Carstanjen besonders empfohlene Methode ist die Bestimmung als schwefelsaures Oxydul. Dieses Salz wird in einem Platintiegel zur Trockne abgedampft und dann bei dunkeler Rothgluth so lange geschmolzen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Bestimmung liefert, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, vollständig befriedigende Resultate. Indessen ist es schwierig diesen Punkt genau zu treffen, anderen Falls aber wird die Menge entweder zu hoch oder zu niedrig gefunden, letzteres weil das schwefelsaure Salz in gesteigerter Temperatur sich als weisser Rauch verflüchtigt. Ausserdem ist es nach dieser Methode in den meisten Fällen erforderlich, das Thallium zunächst durch Schwefelammonium abzuscheiden, ein Umstand, der, wie unten gezeigt werden wird, die Bestimmungsweise bei Anwesenheit von electronegativen, durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbaren Metallen, absolut unbrauchbar macht.

Die Fällung als Thalliumplatinchlorid würde, da dieses Salz die unlöslichste der bisher bekannten Verbindungen ist, sich am meisten empfehlen, wenn nicht die Abscheidung desselben in so ungemein feiner Form vor sich ginge. Das Auswaschen des Salzes mit Wasser oder Weingeist wird dadurch so sehr erschwert, dass die Vortheile dieser Bestimmungsart in Folge dessen mindestens paralysirt werden.

Bei Oxydsalzen kann die Bestimmung ganz zweckmässig als Oxydhydrat geschehen $TlO_3\,HO$. Zur Ausfällung bedient man sich dabei passend des Kalihydrates, da Ammoniak nicht unter allen Umständen eine quantitative Trennung bewirkt. Der Niederschlag erleidet zwar bei 60—70° C. schon eine theilweise Des-

oxydation, dieselbe wird indess durch gleichzeitige Aufnahme einer kleinen Menge Kohlensäure so vollständig ausgeglichen, (nach Crookes, ebenso Lamy) dass sie auf die Resultate ohne Einfluss ist.

Werther, welcher über die quantitative Bestimmung des Thalliums ausführliche Studien gemacht und zu dem Ende die verschiedenen Methoden kritisch verglichen hat, redet der Bestimmung als Thalliumjodür am meisten das Wort.

Dieselbe ist fast unter allen Umständen direct anwendbar, bequem auszuführen und liefert, wenn die von Werther angegebene Correction vorgenommen wird, jedenfalls mit die besten Resultate. Nach ihm wird die ziemlich concentrirte Thalliumlösung, gleichviel ob Oxydul oder Oxyd, da im letzteren Falle unter Abscheidung von Jod Reduction eintritt, mit Jodkalium im Ueberschuss versetzt und stark ammoniakalisch gemacht, die Mischung zwölf Stunden stehen gelassen und der Niederschlag dann auf einem gewogenen Filter bei 100° C. getrocknet und bestimmt. Die Abscheidung geht sehr leicht vor sich; der Anfangs orangefarbene Niederschlag ballt sich wie Chlorsilber zusammen, indem er gleichzeitig eine rein schwefelgelbe Farbe annimmt. Er darf jedoch nicht direct abfiltrirt werden, weil vollständige Fällung erst nach mehreren Stunden eintritt. Das Auswaschen wird nach Werther mit ammoniakhaltigem Wasser vorgenommen und geht sehr leicht von Statten. Bei den zahlreichen Bestimmungen, welche ich vorzunehmen Gelegenheit hatte, habe ich zwischen der Anwendung von reinem oder ammoniakalischen Wasser einen Unterschied kaum wahrnehmen können, war er aber doch vorhanden, so neigte sich der Vortheil meinen Beobachtungen zufolge mehr auf Seite des reinen Wassers. Die erwähnte Correction besteht darin, auf je 100 Cubik-Centimeter des Waschwassers dem Gewichte des Niederschlages 0,01 Grm. zuzuzählen.

Ausserdem existirt noch ein titrimetrisches Verfahren mittelst übermangansaurem Kali welches durch Oxydullösungen reducirt wird. Dann hat in jüngster Zeit Willm den Vorschlag gemacht das Thallium als neutrales chromsaures Oxydul zu bestimmen. In wiefern diese Methode auf Genauigkeit Anspruch machen kann, lässt selbst der Verfasser unentschieden.

Nach den von mir gemachten Erfahrungen kann ich mich nur dem Ausspruche Werther's anschliessen. Die Bestimmung des Thalliums als Jodür vereinigt mit der raschen, wenig Manipula-

tionen erfordernden Ausführung, den grossen Vortheil, fast überall direct angewendet werden zu können und in der Genauigkeit ihrer Resultate hinter keiner andern Methode zurück zu stehen.

Was die Trennung des Thalliums durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung von den andern hierdurch fällbaren Metallen betrifft, so hat bereits J. H. Gunning*) nachgewiesen, dass eine Scheidung von Thallium und Arsenik auf diese Weise nicht möglich sei. Es bildet sich dabei ein gelblich oder röthlich-brauner Niederschlag, der stets Schwefelthallium enthält. Die Quantität des letztern steht indess in keinem bestimmten Verhältniss zu der Menge der vorhandenen Arsenverbindung und macht stets nur einen geringen Bruchtheil des Niederschlages aus. Nur in einem Falle, wenn schwefelsaures Thalliumoxydul, mit Schwefelsäure angesäuert wurde, erhielt Gunning einen der Formel $AsS_3 + TlS$ nahe zusammengesetzten Niederschlag. Böttcher, der dieses Verhalten ebenfalls, und zwar bei Verarbeitung von Flugstaub einer Schwefelsäurefabrik, beobachtet hatte, fand den Niederschlag aus Schwefelarsenik, mechanisch beigemengten Schwefel und einer höheren Schwefelungsstufe des Thalliums bestehend. Gunning tritt, gestützt auf eine Reihe von Beobachtungen, aus denen deutlich die Anwesenheit von nur Einfachschwefelthallium hervorgeht, diesem Ausspruch entschieden entgegen. Er glaubt vielmehr annehmen zu müssen, dass ausser dem bekannten, schwarzen, einfachen Schwefelthallium eine allotropische rothe Modifikation existire, welche ein von ersterem verschiedenes Verhalten zeige.

Dieses eigenthümliche Verhalten scheint dem Thallium indess nicht nur dem Arsen gegenüber eigen zu sein, sondern sich auch auf die übrigen elektronegativen Elemente zu erstrecken. Mit Gewissheit habe ich dasselbe wenigstens bei den Verbindungen mit Molybdän, Wolfram und Antimon gefunden. Die Trennung dieser Metalle von Thallium geht aber ebenso wenig in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, als in alkalischer durch Schwefelammonium vor sich. Bei den vielfachen Versuchen, mich des Schwefelammoniums zur Scheidung zu bedienen musste ich stets bemerken, dass der Niederschlag von Schwefelthallium, trotz des vorsichtigsten Auswaschens immer grössere oder geringere Mengen der andern Körper enthielt. Am meisten springt dieses Verhalten

*) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie.

bei dem antimonsauren Thalliumoxydul in die Augen. Wurde dieses mit Schwefelammon behandelt, so bildete sich ein intensiv schwarzer Niederschlag, der, wenn behufs vollständiger Zersetzung die Flüssigkeit erwärmt wurde, bald eine lebhaft carmoisinrothe Farbe annahm, die durch fortgesetzte Einwirkung von Schwefelammon nicht wieder verschwand. Der Niederschlag zeigte sich dann stets stark antimonhaltig. Bei den wolfram- und molybdänsauren Verbindungen konnte ebenfalls nur eine unvollkommene Trennung erzielt werden, doch behielt der Niederschlag, trotz Erwärmen, stets die, dem Schwefelthallium eigene, schwarze Färbung bei. Am besten vollzog sich dieselbe noch bei den wolframsauren Verbindungen; der in Schwefelammonium unlösliche Niederschlag liess bei dem Behandeln mit Salpetersäure nur geringe Spuren von Wolframsäure erkennen. Molybdän dagegen steht in der Mitte zwischen Antimon und Wolfram, doch ist seine Menge in den Niederschlägen bedeutend genug, um beim Behandeln mit Salpetersäure die Ausscheidung deutlicher Krystalle einer molybdänsauren Thalliumverbindung zu bewirken.